

MÉCANIQUE QUANTIQUE I

Chapitre 2 :

MÉCANIQUE ONDULATOIRE OU MÉCANIQUE QUANTIQUE DE CHRÖDINGER

INTRODUCTION

I. PAQUET D'ONDES

- 1) Onde associée à une particule
- 2) Inégalités spectrales et Relations d'incertitude
- 3) Déplacement du paquet d'ondes. Vitesse de groupe

II. ÉQUATIONS DE SCHRÖDINGER

- 1) Cas d'un système libre (non relativiste)
- 2) Cas d'un système soumis à des forces dérivant d'un potentiel
- 3) Cas du système conservatif.

III. SYSTEMES SOUMIS À DES POTENTIELS PLATS

- 1) Position du problème
- 2) Considérations générales
- 3) Exemples d'application
 - a- Marche de potentiel
 - b- Puits plat infini

A. Kaddouri
Janvier 2014

INTRODUCTION

La mécanique quantique est née de la fusion de la mécanique ondulatoire de Schrödinger et de la mécanique des matrices de Heisenberg. Historiquement, la mécanique ondulatoire constitue la première approche, bien avant la mécanique matricielle de Heisenberg, élaborée pour interpréter les faits expérimentaux relatifs à l'aspect ondulatoire de la matière. L'hypothèse de Louis de Broglie a été l'idée de Base de cette approche. Dans cette approche et comme nous l'avons déjà souligné (conclusion du Chap.1), que l'état quantique d'une particule matérielle est caractérisé par une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ qui contient toutes les informations qu'il est possible d'obtenir sur la particule. Cette fonction étant de carré sommable. Ce chapitre sera consacré à l'approche de Schrödinger.

I. PAQUET D'ONDES

1. Onde associée à une particule

Considérons une particule libre de masse m . On lui attribue une impulsion $\vec{p}$ et elle possède au moins classiquement, une énergie purement cinétique $p^2/2m$. En suivant les idées de L. de Broglie, on va associer à cette particule une onde de vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{p} / \hbar$ et de pulsation $\omega = E/\hbar$ qui peut être représentée par :

$$\Psi(\vec{r}, t) = C \exp i [\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k}). t] = C \exp \frac{i}{\hbar} [\vec{p} \cdot \vec{r} - E(\vec{p}). t]$$

Si l'on dit que l'expression ci-dessus est la fonction d'onde associée à la particule libre, alors la densité de probabilité de présence de la particule est constante en tout point de l'espace puisque $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |C|^2 = \text{cte}$. Ceci signifie que cette particule aura la même densité de probabilité en tout point de l'espace et par conséquent elle n'est pas localisée dans une région finie de l'espace ; ce qui ne correspond pas à une situation réaliste. L'expression ci-dessus de $\Psi(\vec{r}, t)$ est donc incompatible avec la notion de localisation dans l'espace. En d'autres termes, cette forme de $\Psi(\vec{r}, t)$ n'est pas de carré sommable et par conséquent elle ne doit pas être associée à une particule. Cette fonction ne doit pas représenter une situation physique comme en optique, une onde plane monochromatique n'est pas physiquement réalisable.

Il est donc clair que l'on doit associer à la particule une onde décrite par une fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ qui s'étend sur une distance finie dans l'espace pour que la particule soit localiser avec une certaine probabilité. Comment obtenir une onde d'étendue limitée spatialement ? Mathématiquement, cette question est résolue : il suffit d'effectuer une superposition d'ondes planes monochromatiques, chacune est caractérisée par son vecteur d'onde $\vec{k}$ et sa pulsation ω ; on lui donne couramment le nom de paquet d'ondes. Il s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \iiint g(\vec{k}) \exp i [\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k}). t] d^3 k$$

A une dimension et à l'instant $t=0$, le paquet s'écrit :

$$\Psi(x,0) = (2\pi)^{-1/2} \int g(k_x) \exp i [k_x \cdot x] dk_x$$

où $g(k_x)$ est une fonction, à priori complexe, ne présentant de valeurs notables que dans un intervalle relativement étroit Δk centré autour d'une valeur k_0 et est pratiquement nulle en dehors de cet intervalle (Fig.1).

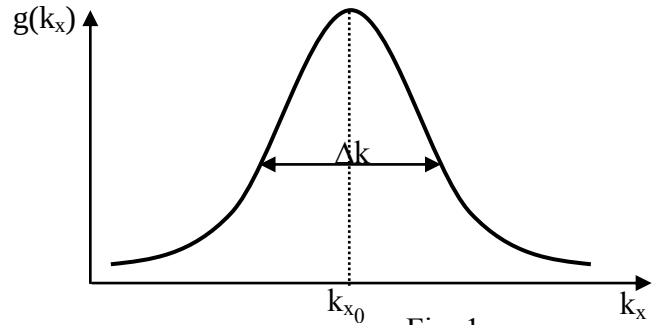


Fig. 1

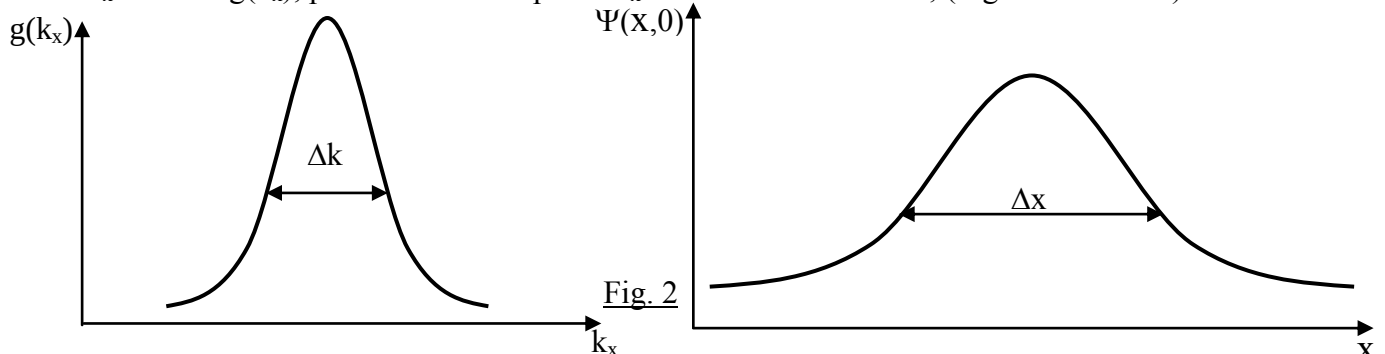
Il est important de noter que la forme ci-dessus de $\Psi(x,0)$ entraîne que $g(k_x)$ a pour expression :

$$g(k_x) = (2\pi)^{-1/2} \int \Psi(x,0) \exp -i [k_x \cdot x] dx$$

On dit que $\Psi(x,0)$ et $g(k_x)$ sont transformées de Fourier l'une de l'autre.

2. Inégalités spectrales et relations d'incertitude

D'après les propriétés de la transformation de Fourier, on montre que si $g(k_x)$ est appréciable au voisinage de k_0 , la fonction $\Psi(x,t)$ l'est aussi au voisinage d'un point x_0 . Néanmoins, l'étalement des deux voisinages est inversé càd si Δx est l'étendu de $\Psi(x,0)$ et Δk_x celui de $g(k_x)$, plus Δx est étroit plus Δk_x est étalé et vice versa ; (Fig. 2 ci-dessous).



Un calcul mathématique montre en effet que Δx et Δk_x sont lié par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta k_x \geq 1/2 \text{ appelée Inégalité spectrale spatiale}$$

Cette inégalité + la relation de L. De Broglie : $p_x = \hbar k_x$ donnent ce que l'on convient d'appeler relation d'incertitude spatiale de Heisenberg (ou Inégalité spatiale de Heisenberg) :

$$\Delta x \cdot \Delta k_x \geq 1/2 \text{ avec } \Delta p_x = \hbar \Delta k_x \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$$

Conséquences : Cette relation affirme que l'on ne peut pas connaître en même temps avec une grande précision la position et la quantité de mouvement de la particule càd si la position est connue avec une incertitude Δx , la quantité de mouvement est au mieux connue avec une incertitude $\Delta p_x = \hbar/\Delta x$; Ainsi, l'amélioration de la précision sur la position se fait au détriment de celle de la quantité de mouvement et inversement.

Remarque : Dans l'espace à 3 dimensions, on aura :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2 ; \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar/2 \text{ et } \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar/2$$

A noter qu'il n'existe pas de relations analogues entre Δx et Δp_y ou Δx et Δp_z etc...

Nous revenons en détail sur ces incertitudes de Heisenberg dans le chapitre 4.

3. Déplacement du paquet d'ondes. Vitesse de groupe

Plaçons nous dans le cas où seule la variable x intervient (cas à une dimension) et considérons une onde caractérisée par le facteur oscillant $\exp(i(kx - \omega t)) = \exp(i\varphi)$. Elle se déplace sur l'axe des x avec la vitesse v_φ appelée **vitesse de phase** et est telle que la phase φ est constante dans le temps, donc : $kdx - \omega dt = 0$, soit :

$$\frac{dx}{dt} = v_\varphi = \frac{\omega}{k}$$

Pour une onde électromagnétique se propageant dans le vide, on sait que $\omega = kc$; par conséquent v_φ est égale à c et est donc indépendante de k . Il en est de même pour un ensemble composé d'ondes électromagnétiques, toutes se déplacent à la vitesse c . Par contre, dans un milieu dispersif la situation est différente car $v_\varphi = c/n(\lambda)$ où $n(\lambda)$ est l'indice du milieu qui varie avec la longueur d'onde λ donc avec le vecteur d'onde $\vec{k}$ ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$).

Par ailleurs, il est important de remarquer que la vitesse v_φ n'est pas la vitesse de la particule. En effet, on a : $v_\varphi = \omega/k = E/p$; or la vitesse de la particule est $v = p/m$ et en général $E = mc^2$ (particule relativiste). On en tire :

$$v \cdot v_\varphi = c^2 \implies v \neq v_\varphi$$

Ceci montre, encore une fois, qu'une onde plane monochromatique ne peut pas être associée à une particule.

Considérons donc le paquet d'ondes (à une dimension) composé ainsi de différentes ondes planes se propageant à des vitesses inégales (milieu dispersif) :

$$\Psi(x,t) = (2\pi)^{-1/2} \int dk g(k) \exp[i(kx - \omega(k)t)]; \quad (\text{on a posé } k_x = k).$$

et étudions le déplacement, au cours du temps, du centre de ce paquet c'est à dire du point, x_m , correspondant au maximum du module de $\Psi(x,t)$. Nous allons voir que, contrairement à ce qu'on pourrait attendre, la vitesse du point x_m n'est pas la vitesse de phase moyenne ω_0/k_0 des différentes ondes composant le paquet. Dans la suite, nous supposons que $g(k)$ est une fonction réelle et présentant un pic prononcé dont le maximum est situé en $k=k_0$ et de largeur à mi-hauteur Δk .

Posons, pour alléger l'écriture, $kx - \omega(k)t = \varphi$; soit : $\Psi(x,t) = \int dk g(k) e^{i\varphi}$

Le module de $\Psi(x,t)$ sera maximum lorsque les différentes ondes planes qui le composent interfèrent de manière constructive. Les ondes à considérer sont celles d'amplitude la plus grande c'est à dire celles qui correspondent à k voisin de k_0 (puisque $g(k)$ n'est appréciable qu'au voisinage de k_0). Une interférence constructive se produit lorsque la phase φ des ondes, qui dépend de k , ne varie pratiquement pas autour de $k=k_0$. Cette condition, appelée : **condition de phase stationnaire** consiste donc à annuler la valeur, pour $k=k_0$, de la dérivée par rapport à k de la phase φ . Ainsi sans avoir recours au calcul du module de $\Psi(x,t)$, on peut appliquer directement cette règle pour déterminer la position du centre d'un paquet d'onde et par suite en déduire sa vitesse.

À $t=0$, $\varphi = k \cdot x$ et le module de $\Psi(x,0)$ sera donc maximum pour $x = x_m(t=0) = 0$.

À un instant t ultérieur, on a : $\varphi = k \cdot x - \omega(k) \cdot t$ et le module de $\Psi(x,t)$ sera alors maximum quand $[\partial\varphi/\partial k]_{k=k_0} = 0$; soit pour $x = x_m(t) = [d\omega/dk]_{k=k_0} \cdot t$.

On voit donc que le centre du paquet qui était en $x=0$ à l'instant $t=0$ est maintenant en : $x = [d\omega/dk]_{k=k_0} \cdot t$ à l'instant t . Entre ces instants, ce centre s'est déplacé avec la vitesse:

$$\frac{dx_m}{dt} = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0}$$

appelée **vitesse de groupe** et souvent notée v_g .

Il s'agit de la vitesse avec laquelle se déplace l'abscisse du maximum du module du paquet d'onde; donc c'est la vitesse de l'endroit où la probabilité de présence de la particule, décrite par le paquet d'onde, est notable.

Remarque: Dans le cas où $g(k)$ est une fonction complexe, on peut toujours écrire $g(k) = |g(k)|e^{i\alpha(k)}$ avec $|g(k)|$ son module et $\alpha(k)$ son argument. Il faut alors tenir compte de l'argument $\alpha(k)$ dans l'application de la condition de phase stationnaire.

Si l'on compare v_g à la vitesse de phase v_φ de l'onde de vecteur d'onde k_0 , on a $v_g \neq v_\varphi$ de sorte que l'onde et son "enveloppe" se déplacent à des vitesses différentes. Ceci est à l'origine de la déformation (étalement / contraction) du paquet d'ondes au cours du temps. Par contre lorsqu'on compare v_g à la vitesse v de la particule, on trouve que ces deux vitesses coïncident et ce, quelque soit la relation de dispersion $\omega(k)$. Ainsi, seule la vitesse du groupe s'identifie à la vitesse du corpuscule. Il est donc très convenable d'associer à un corpuscule matériel un paquet d'onde qui se déplace à la vitesse du corpuscule. Ce paquet d'onde est "localisé" au point de l'espace où se trouve le corpuscule.

Dans l'exemple particulier de la particule libre non relativiste où la relation de dispersion est simple:

$$\omega(k) = \hbar k^2 / 2m$$

$$\text{on a donc pour } k = k_0, v_\varphi = \frac{\omega(k_0)}{k_0} = \frac{\hbar k_0}{2m} \quad \text{et} \quad v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m}$$

$$\text{alors que } v = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k_0}{m}. \text{ Ceci montre que } v = v_g$$

====> la vitesse de groupe représente donc la vitesse de la particule.

En résumé, la vitesse de groupe v_g peut être déterminée en utilisant :

- la condition de phase stationnaire : $d\varphi/dk=0$;
- ou la relation de dispersion $\omega(k)$: v_g représente la tangente à la courbe de dispersion
- ou encore le centre du paquet : $|\Psi(x,t)|$ est maximum.

II. ÉQUATIONS DE SCHRÖDINGER (ou Equation d'onde)

La fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ décrit complètement un système quantique, donc, si $\Psi(\vec{r})$ est connu à l'instant t_0 , elle est en principe connue à un instant t ultérieur (ou antérieur). $\Psi(\vec{r}, t)$ obéit donc à une équation d'évolution qui doit être une équation différentielle du 1^{er} ordre par rapport au temps.

Considérons une particule de masse m , on lui associe le paquet d'onde :

$$\Psi(\vec{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \int \int \int g(\vec{k}) \exp i [\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k}) \cdot t] d^3 k$$

Pour simplifier, nous allons souvent être amené à étudier le cas d'un paquet d'ondes à une dimension obtenu par superposition d'ondes planes se propageant toutes parallèlement à Ox ; le paquet ne dépend alors que de x et t ; soit :

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k) \exp i [k \cdot x - \omega(k) \cdot t] dk \quad (\text{on a posé } k_x = k)$$

Dérivons par rapport au temps :

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int -i\omega(k) \cdot g(k) \exp i [k \cdot x - \omega(k) \cdot t] dk \quad (*)$$

et dérivons 2 fois par rapport à l'espace :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int -k^2 g(k) \exp i [k \cdot x - \omega(k) \cdot t] dk \quad (**)$$

Multiplions (*) par $(-i\hbar)$ et (**) par $-\frac{\hbar^2}{2m}$ et ajoutons membre à membre, on obtient :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \hbar\omega(k) \right] g(k) \exp i [k \cdot x - \omega(k) \cdot t] dk$$

$$\text{Or, on sait } E = \hbar\omega \text{ et } \vec{p} = \hbar\vec{k} \Rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \hbar\omega = \frac{p^2}{2m} - E$$

Donc :

$$\boxed{-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \left(\frac{p^2}{2m} - E \right) g(k) \exp i [k \cdot x - \omega(k) \cdot t] dk} \quad (S)$$

1) Cas d'une particule libre (non relativiste)

$$\text{Pour une telle particule, on a : } E = E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \frac{p^2}{2m} - E = 0$$

L'équation (S) devient :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t)} \quad (S1)$$

C'est l'équation de Schrödinger dépendante du temps d'une particule libre

2) Système soumis à des forces dérivant d'un potentiel $U(x,t)$

Examinons d'abord le cas où $U(x,t) = \text{constante}$ que l'on pose $= U_0$

L'énergie de la particule est donc : $E = \frac{p^2}{2m} + U_0 \Rightarrow \frac{p^2}{2m} - E = -U_0$

L'équation (S) devient :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) = -U_0 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k) \exp[ik \cdot x - \omega(k) \cdot t] dk = -U_0 \Psi(x,t)$$

Soit :
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) + U_0 \Psi(x,t) \quad (S2)$$

C'est l'équation de Schrödinger dépendante du temps d'une particule plongée dans un potentiel constant.

Dans le cas où le potentiel est quelconque, Schrödinger a proposé d'étendre le résultat précédent en postulant que l'onde associée à la particule obéit à l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) + U(x,t) \Psi(x,t) \quad (S3)$$

C'est l'équation de Schrödinger (à 1 dimensions) dépendante du temps d'une particule soumise à un potentiel $U(x,t)$.

Et qui se généralise à trois dimensions :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r},t) + U(\vec{r},t) \Psi(\vec{r},t) \quad (S'3)$$

où Δ est l'opérateur laplacien $= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Conséquence : Système conservatif

Pour un tel système, l'énergie potentiel ne dépend pas du temps ; soit : $U(\vec{r},t) = U(\vec{r})$.

Cherchons des solutions à variables séparées en posant :

$$\Psi(\vec{r},t) = \Phi(\vec{r}) \cdot f(t)$$

S'3 entraîne :
$$i\hbar \Phi(\vec{r}) \frac{d}{dt} f(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} f(t) \Delta \Phi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) \cdot f(t)$$

En divisant par $\Phi(\vec{r}) \cdot f(t)$, on aura :

$$i\hbar \frac{f'}{f} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Phi} \Delta \Phi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \quad \text{avec } f' = \frac{d}{dt} f(t)$$

L'égalité n'est possible que si chacun des deux membres est égal à la même constante que l'on pose $= C$. On aura alors :

$$i\hbar \frac{f'}{f} = C \Rightarrow f(t) = f(t_0) \exp\left[-i \frac{C}{\hbar} (t-t_0)\right]$$

Il est facile de remarquer que C est une constante homogène à une énergie que l'on note E et $f(t_0)$ est à déterminer par les conditions initiales. On a alors :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Phi(\vec{r}) + U(\vec{r})\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r})} \quad (S4)$$

C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps

La solution générale dans le cas d'un système conservatif s'écrit (en incluant la constante $f(t_0)$ dans $\Phi(\vec{r})$) est :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}) \cdot \exp\left[-i\frac{E}{\hbar}(t-t_0)\right] \quad \text{où } \Phi(\vec{r}) \text{ est solution de S4}$$

Remarques importantes :

- ❖ E doit être réelle car sinon l'intégrale $\iiint |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$ varierait au cours du temps alors qu'elle doit valoir 1 (ou un nombre fini).
- ❖ Avec E réelle, on aura : $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\Phi(\vec{r})|^2 \Rightarrow$ la densité de probabilité de présence de la particule est indépendante du temps : c'est pour cette raison que $\Psi(\vec{r}, t)$ décrit un état stationnaire.
- ❖ Tout ce qui vient d'être explicitement démontré pour un système ne contenant qu'une particule s'étend, sans aucune difficulté, aux systèmes contenant un nombre quelconque de particules et dont l'énergie potentiel ne dépend pas du temps explicitement.

Notions préliminaires d'opérateurs

L'équation générale (S'3) de Schrödinger est en fait l'équivalent, en mécanique classique de la conservation de l'énergie. En effet on a en classique :

$$E_T = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}, t)$$

Multiplions par $\Psi(\vec{r}, t)$ et effectuons les remplacements suivants :

$$E_T \text{ par } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{et} \quad \vec{p} \text{ par } \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad \text{donc} \quad p^2 \text{ par } -\hbar^2 \Delta$$

On obtient bien l'équation générale (S'3) de Schrödinger.

On est donc amené à définir les opérateurs suivants :

- Opérateur "Energie" : $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$
- Opérateur impulsion : $\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ càd les 3 opérateurs : $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$

auxquels s'ajoute l'opérateur position $\vec{R}$ càd les 3 opérateurs : X , Y , Z qui sont simplement des opérateurs multiplicatifs : $X\Psi = x\Psi$, $Y\Psi = y\Psi$ et $Z\Psi = z\Psi$.

A partir de ces opérateurs, on peut fabriquer d'autres tels que :

- L'opérateur de Hamilton ou Hamiltonien : $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r}, t)$
- Les opérateurs moments cinétiques orbitaux : $\vec{r} \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$

III. SYSTEMES SOUMIS À DES POTENTIELS PLATS

1. Position du problème

On se propose de résoudre l'équation de Schrödinger pour des particules qui se déplacent dans des potentiels indépendants du temps: $U(\vec{r}, t) = U(\vec{r})$ (systèmes conservatifs) et ayant des formes plates c'est à dire que la fonction $U(\vec{r})$ garde des valeurs constantes dans certains intervalles; cette valeur pouvant être finie ou infinie. Pour simplifier, nous supposons que le potentiel ne varie qu'avec une seule coordonnée de position, par exemple x . Les formes de $U(x)$ à considérer sont (Fig. 3 ci-dessous) :

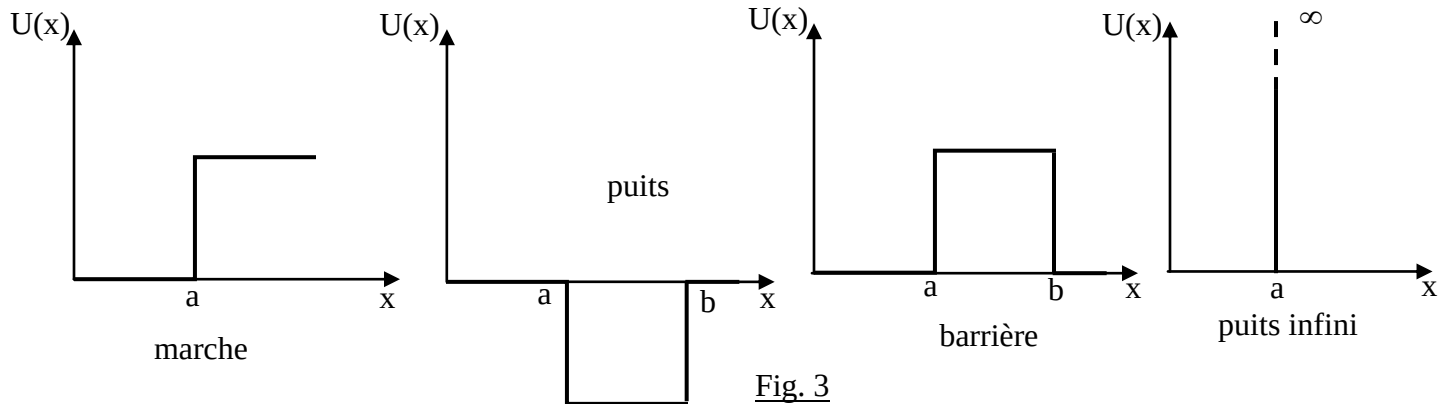


Fig. 3

Ces potentiels présentent des discontinuités et des paliers plats de largeurs variables. Dans la réalité, les potentiels sont toujours continus et il ne faut voir dans les discontinuités qu'une schématisation des variations très rapides de $U(x)$ se produisant sur une région très petite de l'espace.

Comme l'hamiltonien du système est indépendant du temps, le problème se ramène donc à la recherche d'états stationnaires. Ces états sont représentés par des fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (Equation S4 à une dimension) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + U(x) \Phi(x) = E \Phi(x) \quad (*)$$

Le but est donc de :

- déterminer les énergies E possibles
- calculer les fonctions $\Phi(x)$.

2. Considérations générales

$\Phi(x)$ est une fonction continue, bornée et de carré sommable c'est à dire possédant une norme : $\int \Phi^*(x) \Phi(x) dx = 1$; $\Phi(x)$ doit donc tendre vers zéro quand x tend vers l'infini.

Dans ce cas on doit obtenir un état discret (ou état lié).

Les dérivées premières de la fonction d'onde par rapport aux coordonnées spatiales doivent être continues sauf dans le cas d'une discontinuité infinie de potentiel.

Pour un système, l'existence de barrières de potentiel infinie signifie qu'en dehors de la région $0 < x < a$ la densité de probabilité de présence est nulle, donc $\Phi(x)=0$ pour x n'appartenant pas à cette région.

L'équation (*) peut s'écrire :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + f(x) \Phi(x) = 0 \quad \text{avec} \quad f(x) = \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)]$$

Le potentiel $U(x)$ étant de forme plate finie; soit $U(x) = \text{Constante} = U_0$

$\implies f(x) = \text{Constante}$ que l'on pose $= \alpha$.

Nous sommes donc amenés à résoudre dans chacune des régions l'équation :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + \alpha \Phi(x) = 0 \quad \text{avec} \quad \alpha = \text{constante}$$

et, deux cas peuvent se présenter :

1^{er} cas: $E > U_0 \implies \alpha$ est positive que l'on pose $= k^2$, soit :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + k^2 \Phi(x) = 0$$

Solution générale : $\Phi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$ avec $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0)}$

A et B sont des constantes que l'on détermine par les conditions physiques et de continuité de la fonction $\Phi(x)$.

Dans ce cas, on voit que la fonction d'onde $\Phi(x)$ présente un comportement oscillatoire.

Remarque:

La fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, s'écrit alors :

$$\Psi(x,t) = \Phi(x) e^{-iE.t/\hbar} = A e^{i(k.x - E.t/\hbar)} + B e^{-i(k.x + E.t/\hbar)}$$

et apparaît donc comme la superposition de deux ondes planes se déplaçant respectivement vers les $x > 0$ et $x < 0$ avec la vitesses $v = \hbar k/m$.

2^{ème} cas: $E < U_0 \implies \alpha$ est négative que l'on pose $= -\rho^2$, soit :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} - \rho^2 \Phi(x) = 0$$

Solution générale : $\Phi(x) = A' e^{\rho x} + B' e^{-\rho x}$ avec $\rho = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E)}$

$\Phi(x)$ aura dans ce cas un comportement d'allure exponentielle.

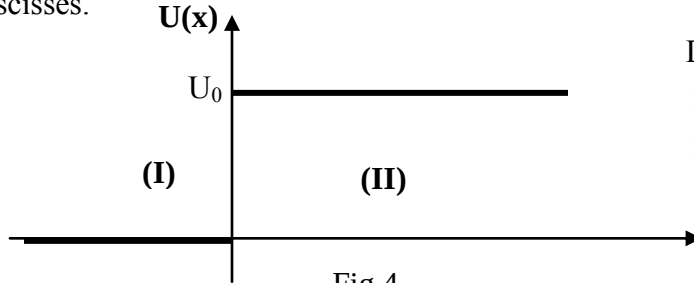
Remarque:

Si $U(x) = U_0$ quelque soit x appartenant à $[-\infty, +\infty]$ et si $E < U_0$, alors l'équation de Schrödinger ne possède pas de solutions physiquement acceptables puisque $\Phi(x)$ diverge obligatoirement quand $x \rightarrow \pm\infty$. Autrement dit, il n'existe pas de particule possédant une énergie inférieure au potentiel U_0 quand ce dernier est constant sur tout l'axe des abscisses.

3. Exemples d'application

a. Marche de potentiel

Soit un ensemble de particules soumis à une marche de potentiel (Fig.4) c'est à dire une discontinuité de potentiel en un point que l'on peut choisir comme origine de l'axe des abscisses.



Deux régions sont à considérer :

$$x < 0 \implies U(x) = 0 \quad \text{région I}$$

$$x > 0 \implies U(x) = U_0 \quad \text{région II}$$

Fig.4

et dans chacune des régions, on distingue les deux cas: $E - U_0 > 0$ et $E - U_0 < 0$. Nous écartons le cas $E < 0$ car il conduit à des solutions non bornées et donc non acceptables physiquement. Nous supposons que la particule se déplace vers les x croissants.

i) Cas où $E - U_0 > 0$

Prévision classique: toutes les particules doivent franchir la barrière U_0 .

En quantique, on résout l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(x)]\Phi(x) = 0$$

Région I :

$$\frac{d^2\Phi_I(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E \Phi_I(x) = 0 ; \quad E \text{ étant positive et on pose } k_I^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\text{Solution : } \Phi_I(x) = A e^{ik_I x} + B e^{-ik_I x}$$

Région II :

$$\frac{d^2\Phi_{II}(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0) \Phi_{II}(x) = 0 ; \quad E - U_0 \text{ étant positive et on pose } k_{II}^2 = \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}$$

$$\text{Solution : } \Phi_{II}(x) = C e^{ik_{II} x} + D e^{-ik_{II} x}$$

avec :

e^{ikx} correspond à une onde se propageant vers les x croissants (ici $x > 0$)

et e^{-ikx} correspond à une onde se propageant vers les x décroissants (ici $x < 0$)

Le sens de déplacement de la particule définit le sens de propagation de l'onde incidente.

Ici, la particule se déplace vers les x croissants (gauche $\rightarrow$ droite), on a donc :

$A e^{ik_I x}$ = onde incidente et $B e^{-ik_I x}$ = onde réfléchie

$C e^{ik_{II} x}$ = onde transmise et $D e^{-ik_{II} x}$ = onde réfléchie.

Toutefois, la région II s'étend jusqu'à l'infini $\implies$ il n'est donc pas question d'obtenir une onde réfléchie $\implies D$ doit être identiquement nulle.

$$\begin{aligned} \text{Ainsi, on aura : } \quad \Phi_I(x) &= \Phi_{\text{inc}}(x) + \Phi_{\text{ref}}(x) & \text{pour } x < 0 \\ \text{et} \quad \Phi_{II}(x) &= \Phi_{\text{trans}}(x) & \text{pour } x > 0 \end{aligned}$$

Par ailleurs, les conditions de continuité de la fonction et de sa dérivée première imposent en $x = 0$:

$$\begin{aligned} \Phi_I(0) &= \Phi_{II}(0) \implies A + B = C \\ \text{et } \left(\frac{d\Phi_I(x)}{dx} \right)_{x=0} &= \left(\frac{d\Phi_{II}(x)}{dx} \right)_{x=0} \implies ik_I A - ik_I B = ik_{II} C \implies A - B = \frac{k_{II}}{k_I} C \end{aligned}$$

$$\text{soit } B = \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} A \quad \text{et} \quad C = \frac{2k_I}{k_I + k_{II}} A$$

$$\implies \Phi_I(x) = A \left(e^{ik_I x} + \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} e^{-ik_I x} \right) \quad \text{et} \quad \Phi_{II}(x) = \frac{2k_I}{k_I + k_{II}} A e^{ik_{II} x}$$

A étant une constante arbitraire.

Le point important ici est le résultat : B non nulle. En effet, pour une particule classique d'énergie $E > U_0$, l'énergie cinétique change de E à $E - U_0$ au passage de la marche de potentiel et elle continue son mouvement uniforme avec sa nouvelle vitesse après cette marche. En quantique, on voit qu'il existe une probabilité de réflexion différente de zéro puisque $|B|^2$ donne la densité de probabilité pour que la particule, dans la région I, se déplace vers les $x < 0$ comme si elle avait rebondi sur la paroi de la marche et ce, bien que son énergie est supérieure à la hauteur de la barrière.

La grandeur qui caractérise ce phénomène de rebondissement est le coefficient de réflexion R naturellement défini comme le rapport du flux, F^r , de particules réfléchies au flux, F^i , des particules incidentes. Ces particules se trouvent dans un cylindre de surface unité dS et de hauteur $dl = v dt$; (soit un volume élémentaire $d\tau = v dt dS$).

$$\text{Flux incident : } F^i = n dP^i$$

où n est le nombre totale de particules et dP^i la probabilité de trouver des particules incidentes, de vitesse v^i , dans le cylindre.

$$\begin{aligned} \text{En notant par } \rho^i \text{ la densité de probabilité, on a évidemment: } dP^i &= \rho^i d\tau^i = \rho^i v^i dt dS \\ \implies F^i &= n \rho^i v^i dt dS. \end{aligned}$$

De même pour le flux réfléchi, on aura :

$$\begin{aligned} F^r &= n \rho^r v^r dt dS. \\ \implies R = \frac{F^r}{F^i} &= \frac{\rho^r v^r}{\rho^i v^i} \quad \text{or } v^r = v^i \implies R = \frac{\rho^r}{\rho^i} \end{aligned}$$

$$\text{avec } \rho^r = |B|^2 \quad \text{et} \quad \rho^i = |A|^2 \implies R = \left(\frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} \right)^2$$

De la même manière, on définit le coefficient de transmission T par :

$$T = \frac{F^t}{F^i} = \frac{\rho^t v^t}{\rho^i v^i} = \frac{|C|^2 v^t}{|A|^2 v^i}$$

$$\text{avec } \frac{|C|^2}{|A|^2} = \left(\frac{2k_I}{k_I + k_{II}} \right)^2, \quad v^i = \frac{\hbar k_I}{m} \quad \text{et} \quad v^t = \frac{\hbar k_{II}}{m}$$

$$\Rightarrow T = \frac{k_{II}}{k_I} \left(\frac{2k_I}{k_I + k_{II}} \right)^2 = \frac{4 k_I k_{II}}{(k_I + k_{II})^2}$$

et on vérifie bien que $T + R = 1$: Conservation du nombre de particules.

Les expressions de R et T en fonction de E et U_0 seront donc:

$$R = \frac{2E - U_0 - 2\sqrt{E(E - U_0)}}{2E - U_0 + 2\sqrt{E(E - U_0)}} \quad \text{et} \quad T = \frac{4\sqrt{E(E - U_0)}}{2E - U_0 + 2\sqrt{E(E - U_0)}}$$

Exemple : $E = 2 U_0 \Rightarrow R \approx 1/30$ et $T = 1 - R = 29/30$

Cela signifie que sur 30 particules incidentes, on a une particule qui subit une réflexion; les 29 restantes franchissent la marche de potentiel.

Remarques:

- Quand $E \gg U_0$ on a $k_I \approx k_{II}$ et dans ce cas $R=0$ et $T=1$, on retrouve ainsi les résultats classiques.

- Comme les rapports B/A et C/A sont réels (voir ci-dessus), il ne se produit aucun déphasage des ondes réfléchi et transmise par rapport à l'onde incidente au passage de la marche de potentiel.

ii) Cas où $E - U_0 < 0$

Le point de vue classique est simple: toutes les particules seront réfléchies donc aucune ne franchit la barrière.

Le traitement quantique conduit à :

$$\text{région I : } \frac{d^2 \Phi_I(x)}{dx^2} + k_I^2 \Phi_I(x) = 0 \quad \text{avec} \quad k_I^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad E \text{ étant} > 0$$

solution : $\Phi_I(x) = A e^{ik_I x} + B e^{-ik_I x} \Rightarrow$ comportement sinusoïdal.

$$\text{région II : } \frac{d^2 \Phi_{II}(x)}{dx^2} - k_{II}^2 \Phi_{II}(x) = 0 \quad \text{avec} \quad k_{II}^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}$$

solution : $\Phi_{II}(x) = C e^{-k_{II} x} + D e^{+k_{II} x} \Rightarrow$ comportement exponentiel.

La fonction $\Phi_{II}(x)$ doit être bornée à $\pm \infty$ (elle l'est déjà à $-\infty$)

$\Rightarrow D$ est identiquement nulle ; soit :

$$\begin{aligned} \Phi_I(x) &= A e^{ik_I x} + B e^{-ik_I x} && \text{pour } x < 0 \\ \text{et } \Phi_{II}(x) &= A e^{-k_{II} x} && \text{pour } x > 0 \end{aligned}$$

Les conditions de continuité imposent:

$$A + B = C \quad \text{et} \quad ik_I (A - B) = -k_{II} C$$

$$\text{soit } B = \frac{k_I - ik_{II}}{k_I + ik_{II}} A \quad \text{et} \quad C = \frac{2k_I}{k_I + ik_{II}} A$$

On aura donc:

$$\Phi_I(x) = A \left(e^{ik_I x} + \frac{k_I - ik_{II}}{k_I + ik_{II}} e^{-ik_I x} \right) \quad \text{et} \quad \Phi_{II}(x) = A \frac{2k_I}{k_I + ik_{II}} e^{-k_{II} x}$$

$\Phi_I(x)$: onde sinusoïdale formée d'une onde incidente et d'une onde réfléchie.

$\Phi_{II}(x)$: une exponentielle décroissante.

$$\text{Le coefficient } R = \frac{v^r |B|^2}{v^i |A|^2} \Rightarrow R = 1 \quad \text{et par suite} \quad T = 0$$

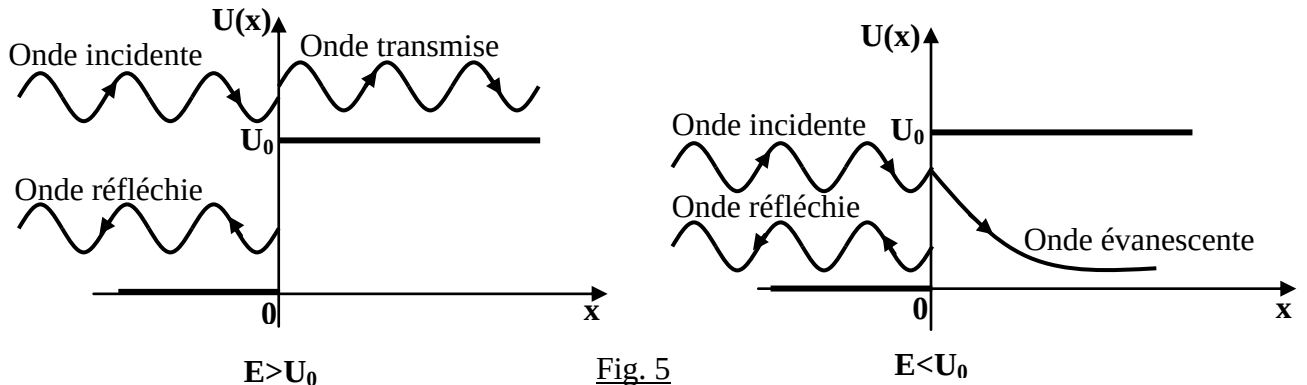
On peut donc interpréter ce résultat comme une onde totalement réfléchie. Ici nous sommes donc en accord avec la mécanique classique. Cependant dans la région II, la mécanique quantique montre que la probabilité de présence des particules n'est pas rigoureusement nulle c'est à dire que les particules peuvent se manifester au début de la région interdite classiquement. Bien sur, il n'y a pas de terme de propagation mais on observe une amplitude à décroissance exponentielle correspondant à ce qu'on appelle en optique: une "onde évanescence".

La densité de probabilité dans cette région est :

$$\rho_{II}(x) = \Phi_{II}^*(x) \Phi_{II}(x) = |A|^2 \left| \frac{2k_I}{k_I + ik_{II}} \right|^2 e^{-2k_{II} x}$$

$\rho_{II}(x)$ décroît exponentiellement avec x et d'autant plus rapidement que U_0 est plus grande que E (k_{II} étant proportionnel à $\sqrt{U_0 - E}$). Remarquons enfin que le rapport A/B est ici complexe: la réflexion de l'onde se fait donc avec un déphasage qui, physiquement, est du au retard que prend la particule en pénétrant dans la région $x > 0$.

En résumé, on a la figure 5 ci-dessous :



L'étude de cet exemple montre que, quelque soit l'énergie E , nous trouvons toujours des solutions finies à l'infini et nous voyons qu'il n'y a pas quantification de l'énergie. Cela est normal car la particule n'est pas confinée dans une région finie de l'espace; un cas particulier du problème étudié est celui de la particule libre ($U_0 = 0$) dont l'énergie, égale à $p^2/2m$, prend toutes les valeurs positives sans restriction. Le genre d'information que nous avons tiré de l'équation de Schrödinger dans la situation actuelle est de toute autre nature; il ne s'agit plus de déterminer des niveaux, mais des probabilités de transmission et de réflexion pour une particule qui arrive sur une marche de potentiel. Nous avons ici, une schématisation à une dimension des problèmes de diffusion par un centre de force, problèmes qui seront abordés ultérieurement.

Enfin, il est important de souligner que la représentation du système par un paquet d'onde (paragraphe précédent) correspond à une situation plus réaliste. L'étude du comportement du paquet d'onde permet en effet de décrire correctement le mouvement d'un système physique.

b. Puits plat infini à une dimension

Soit une particule d'énergie E soumise à l'énergie potentiel $U(x)$ tel que (figure 6) :

$$U(x) = 0 \quad \text{si } 0 < x < a$$

$$U(x) = \infty \quad \text{si } x < 0 \text{ ou } x > a$$

Classiquement, ce problème correspond à une particule confinée dans l'intervalle $[0, a]$; elle possède une énergie E quelconque et rebondit sur les "murs de potentiel".

Quantiquement, la particule se trouve confinée dans l'intervalle $[0, a]$ sa probabilité d'exister en dehors est identiquement nulle ; on verra que son énergie sera quantifiée c'est-à-dire que seules des valeurs discrètes sont permises.

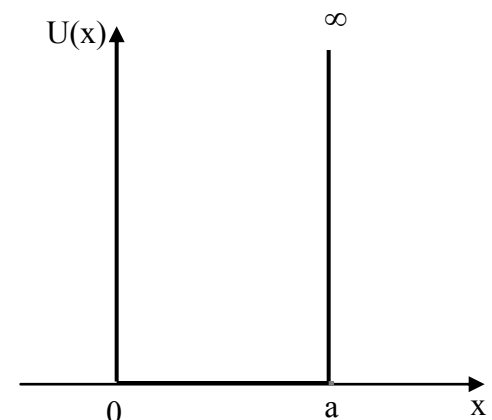


Fig. 6

La fonction d'onde de la particule est : $\Psi(x, t) = \Phi(x) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ et $\Phi(x)$ vérifie l'équation:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Phi(x) = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + k^2 \Phi(x) = 0 \quad \text{avec} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Elle admet comme solution générale : $\Phi(x) = A e^{ik \cdot x} + B e^{-ik \cdot x}$.

et cette fonction doit satisfaire aux conditions aux limites : (seule la fonction est continue)

$$\Phi(0) = 0 \implies A = -B \quad \text{et on aura} \quad \Phi(x) = 2i A \sin k \cdot x = C \sin k \cdot x$$

$$\Phi(a) = 0 \implies \sin k \cdot a = 0 \quad \text{soit} \quad k \cdot a = n\pi \quad \text{avec } n \text{ entier}$$

$$\text{donc} \quad k = \frac{n\pi}{a}$$

Il en résulte la quantification

- de l'énergie, soit : $E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 = E_n$

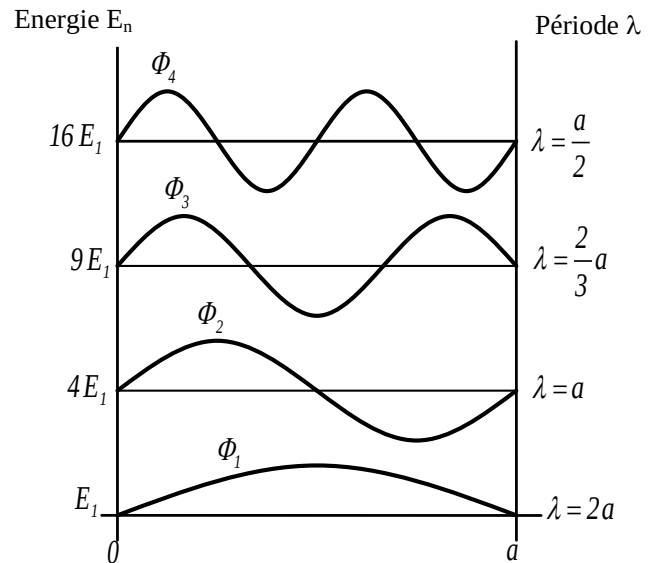
- de l'impulsion $p = \hbar k$ soit : $p = \frac{\pi \hbar}{a} n = p_n$

La condition de normalisation entraîne $|C|^2 = 2/a$ et la fonction d'onde peut s'écrire :

$$\Phi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x = \Phi_n(x)$$

L'allure des 4 premières fonctions d'onde est représentée ci-contre (Fig. 7). On note que :

- le nombre de nœuds est $n-1$ (bornes exclues)
- la période spatiale est : $\lambda = \frac{2a}{n}$



Remarques

- La quantification est liée aux conditions aux limites imposées à la fonction d'onde.
- La valeur propre $n=0$ n'a pas de sens physique car on aura : $\Phi(x)=0$.

c. Généralisation à trois dimensions - Particule engagée

Soit une particule enfermée dans une boîte parallélépipédique de cotés a , b , c . On considère que cette particule ne peut sortir de cette boîte et que son énergie potentielle est, par suite, infini sur les parois. Nous nous plaçons dans la situation où le potentiel est constant à l'intérieur de la boîte; par un choix convenable de l'origine des énergies, nous prendrons cette constante égale à 0. On a donc:

$$U(\vec{r}) = 0 \quad \text{si } 0 < x < a, \quad 0 < y < b \text{ et } 0 < z < c$$

$$\text{et } U(\vec{r}) = \infty \quad \text{à l'extérieur de la boîte}$$

Prévision classique: la particule, astreinte à se mouvoir dans la cavité, peut prendre n'importe quelle énergie positive.

L'interprétation quantique de ce phénomène est réalisée en résolvant l'équation de Schrödinger. Comme le potentiel est infini à l'extérieur, on ne trouvera de solution bornée à cette équation que si la fonction d'onde s'annule dans cette région. On a donc:

à l'intérieur de la boîte : $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \Phi(x, y, z) = E \Phi(x, y, z) \quad (**)$

et à l'extérieur de la boîte : $\Phi(x, y, z) = 0$

avec les conditions aux limites :

$$\Phi(x=0, y, z) = 0 \quad \Phi(x, y=0, z) = 0 \quad \Phi(x, y, z=0) = 0$$

$$\Phi(x=a, y, z) = 0 \quad \Phi(x, y=b, z) = 0 \quad \Phi(x, y, z=c) = 0$$

L'équation (**) est séparable et sa solution générale est un produit de trois fonctions dépendant chacune d'une variable :

$$\Phi(x, y, z) = f(x) \cdot g(y) \cdot h(z)$$

En portant dans (**), on obtient :

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} = -\frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dy^2} - \frac{1}{h} \frac{d^2 h}{dz^2} - \alpha^2 \quad \text{avec} \quad \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Le membre de gauche de cette équation ne dépend que de x et le membre de droite ne dépend pas de x. chacune des deux membres est donc égal à une constante C. Par ailleurs, comme cette équation est symétrique en x, y, z, on a finalement :

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} = C; \quad \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dy^2} = C' \quad \text{et} \quad \frac{1}{h} \frac{d^2 h}{dz^2} = C'' \quad \text{avec} \quad C + C' + C'' = -\alpha^2$$

Ces trois équations sont du même type, il suffit d'en résoudre la première par exemple. Trois cas se présentent :

$$* \text{ Si } C > 0 \text{ (que l'on pose } = k_x^2) \implies f(x) = A e^{k_x \cdot x} + B e^{-k_x \cdot x}.$$

Mais la condition $f(0) = f(a) = 0 \implies A + B = A e^{k_x a} + B e^{-k_x a} = 0$
soit $A = -B$ et $A \sinh k_x a = 0$ et on aura $A = 0$.

La solution est identiquement nulle et donc sans intérêt physique.

$$* \text{ Si } C = 0 \implies f(x) = Ax + B$$

Mais $f(0) = f(a) = 0$ entraîne $A = B = 0$ et on est ramené au cas précédent.

$$* \text{ Si } C < 0 \text{ (que l'on pose } = -k_x^2) \implies f(x) = A e^{ik_x \cdot x} + B e^{-ik_x \cdot x}.$$

$f(0) = 0$ entraîne $A = -B$ et on aura $f(x) = 2i A \sin k_x \cdot x$

$f(a) = 0 \implies \sin k_x \cdot a = 0$ soit $k_x \cdot a = n_x \pi$ avec n_x entier;

$$\text{donc} \quad k_x^2 = (n_x \pi / a)^2 = -C$$

En opérant de même pour g(y) et h(z) on obtient pour la fonction $\Phi(x, y, z)$:

$$\Phi(x, y, z) = N \sin k_x \cdot x \cdot \sin k_y \cdot y \cdot \sin k_z \cdot z$$

$$\text{avec } k_x = n_x \pi / a, \quad k_y = n_y \pi / b \quad \text{et} \quad k_z = n_z \pi / c$$

N est une constante que l'on détermine par la condition de normalisation, n_x , n_y et n_z sont des entiers.

La relation $C + C' + C'' = -\alpha^2$ se traduit par :

$$\alpha^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \pi^2 \left[(n_x/a)^2 + (n_y/b)^2 + (n_z/c)^2 \right]$$

Or on a posé $\alpha^2 = 2mE/\hbar^2$, d'où la quantification de l'énergie :

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

On trouve ici que les conditions aux limites imposées aux fonctions d'onde entraînent une quantification des niveaux d'énergie. Ces derniers ainsi que les fonctions d'onde sont fixées par la donnée des trois nombres quantiques. Nous pouvons remarquer ici que plusieurs triplet distincts d'entier (n_x, n_y, n_z) peuvent donner à E_{n_x, n_y, n_z} la même valeur tout en définissant des fonctions d'onde distinctes c'est à dire que pour une valeur donnée de l'énergie, il correspond plusieurs fonctions d'onde. On dit que alors que le niveau d'énergie est dégénéré et son degré de dégénérescence est égal au nombre de fonctions associées.

Pour illustrer ces questions de dégénérescence, plaçons nous dans le cas où la particule est enfermée dans une boîte cubique; soit $a = b = c$. Dans cas, on aura :

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Il est alors évident que tout niveau caractérisé par trois nombres quantiques différents (n_x, n_y, n_z) est au moins 6 fois dégénéré puisqu'il existe 6 façons de distribuer ces 3 valeurs différentes entre les 3 nombres (n_x, n_y, n_z). A noter aussi qu'à ces dégénérescence systématiques, peuvent s'ajouter des dégénérescences fortuites dues à certaines coïncidences numériques: ainsi $E_{1,1,5} = E_{3,3,3}$ car $1^2 + 1^2 + 5^2 = 3^2 + 3^2 + 3^2$ etc ... La fonction d'onde associée s'écrit donc :

$$\Phi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = N \sin \frac{n_x \pi}{a} x \cdot \sin \frac{n_y \pi}{a} y \cdot \sin \frac{n_z \pi}{a} z$$

En posant $E_f = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ (énergie fondamentale à une dimension), on obtient les

niveaux d'énergie suivants et les fonctions d'onde associées :

11E _f -----	$\Phi_{311}, \Phi_{131}, \Phi_{113}$
10E _f -----	$\Phi_{013}, \Phi_{031}, \Phi_{103}, \Phi_{130}, \Phi_{301}, \Phi_{310}$
9E _f -----	$\Phi_{122}, \Phi_{212}, \Phi_{221}, \Phi_{003}, \Phi_{030}, \Phi_{300}$
8E _f -----	$\Phi_{022}, \Phi_{202}, \Phi_{220}$
6E _f -----	$\Phi_{112}, \Phi_{121}, \Phi_{211}$
5E _f -----	$\Phi_{012}, \Phi_{021}, \Phi_{102}, \Phi_{120}, \Phi_{201}, \Phi_{210}$
4E _f -----	$\Phi_{002}, \Phi_{020}, \Phi_{200}$
3E _f -----	Φ_{111}

Remarques :

i) La présence de niveaux dégénérés apparait dans le cas où la symétrie est la plus grande (cube) ; elle disparaît (on dit qu'elle est levée) dès que les 3 arêtes du parallélépipède sont différentes c'est-à-dire quand on rompt la symétrie. Cette remarque est, en fait, générale.

ii) L'énergie E_f étant inversement proportionnelle au carré de l'arête a du cube. Elle tend vers zéro quand a devient infiniment grand. Donc, quand l'espace dans lequel est confinée la particule augmente indéfiniment, son spectre d'énergie devient continu.